

Y. Yoshida  
Filed 3/23/04  
Q 80412  
1 of 1

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年    3 月 2 7 日  
Date of Application:

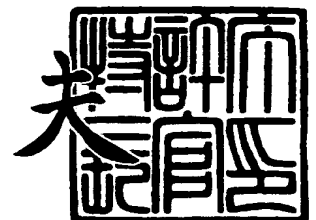
出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 8 8 1 1 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 8 1 1 6 ]

出      願      人      住 友 化 学 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 9 5 1 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155593

【提出日】 平成15年 3月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 65/00

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 吉田 祐司

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中山 亨

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100119471

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 榎本 雅之

    【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010238

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 絶縁膜形成用塗布液および絶縁膜の製造方法

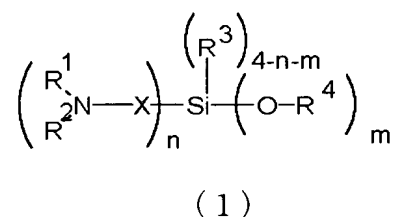
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

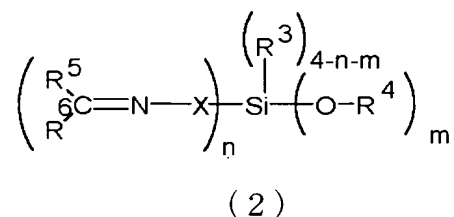
以下の成分 (A) および (B) を含有する塗布液であって、塗布液中の水分含量が 1 重量%以下であることを特徴とする絶縁膜形成用塗布液。

成分 (A) : 非極性であり、かつ分子内に C=C 結合を 2 個以上有するか、C≡C 基を 2 個以上有するか、もしくは C=C 結合を少なくとも 1 個と C≡C 基を少なくとも 1 個を有する熱反応性化合物、または該熱反応性化合物を重合して得られるポリマー。

成分 (B) : 以下の式 (1) ~ (3) で示されるシラン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物。

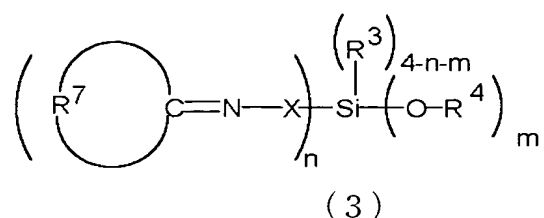


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子を表すか、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基で置換されていてもよいアリール基を表わし、R<sup>3</sup>は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基で置換されていてもよいアリール基を表わし、R<sup>4</sup>は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアシル基、または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよいアリール基を表わし、X は 2 価の基を表わし、n、m は 1 ~ 3 の整数を表わし、n + m は 4 以下である。)



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、n、m は前記と同じ意味を表わし、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は水素原子を表わすか、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基で置換されて

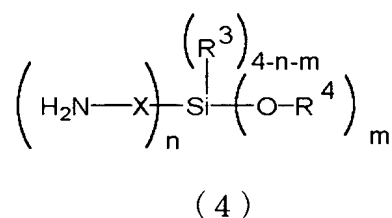
いてもよいアリール基を表わし、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は同時に水素原子となることはない。）



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、n、mは前記と同じ意味を表わし、R<sup>7</sup>は炭素数3～8のアルキレン基を表わす。)

### 【請求項2】

式(1)で示される化合物が、式(4)で示される化合物である請求項1記載の塗布液。



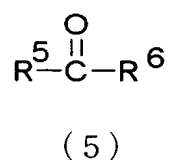
(R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、n、mは前記と同じ意味を表わす。)

### 【請求項3】

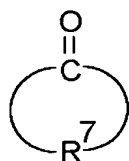
式(4)で示される化合物が、2-アミノエチルトリメトキシシラン、2-アミノエチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノエチルトリアセトキシシラン、3-アミノプロピルトリアセトキシシランからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2記載の塗布液。

### 【請求項4】

式(2)または式(3)で示される化合物が、式(4)で示される化合物と以下の式(5)または式(6)で示される化合物とを縮合して得た化合物である請求項1～3のいずれかに記載の塗布液。



(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は前記と同じ意味を表わす。)



(6)

(式中、R<sup>7</sup>は前記と同じ意味を表わす。)

## 【請求項5】

式(5)または式(6)で示される化合物が、大気圧下における沸点が250℃以下の化合物である請求項4記載の塗布液。

## 【請求項6】

式(5)または式(6)で示される化合物が、メチルエチルケトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項4または5記載の塗布液。

## 【請求項7】

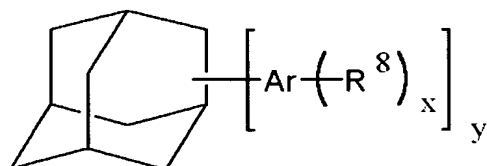
成分(B)の割合が、成分(A)に対して0.01～10重量%である請求項1～6のいずれかに記載の塗布液。

## 【請求項8】

成分(A)が、アダマンタン骨格を有する熱反応性化合物、または該熱反応性化合物を重合して得られるポリマーである請求項1～7のいずれかに記載の塗布液。

## 【請求項9】

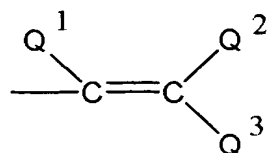
成分(A)が、式(7)で示される化合物、または該化合物を重合して得られるポリマーである請求項1～8のいずれかに記載の塗布液。



(7)

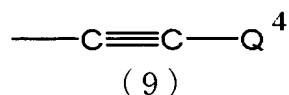
(式中、Arは芳香環を有する基を表わし、R<sup>8</sup>は式(8)または式(9)で示される基を表わし、xは1～3の整数を表わし、xが2以上の場合、R<sup>8</sup>は同一でも異

なっているとしてもよく、 $y$  は 1 ～ 3 の整数を表わし、 $y$  が 2 以上の場合、 $\text{Ar}$ 、 $\text{R}^8$  は同一でも異なっているとしてもよく、 $x \times y$  は 2 ～ 9 の整数を表わす。)



(8)

(式中、 $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^3$  は水素原子を表わすか、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 2 ～ 4 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 4 のアルキニル基、またはフェニル基を表わす。)



(9)

(式中、 $\text{Q}^4$  は水素原子を表わすか、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 2 ～ 4 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 4 のアルキニル基、またはフェニル基を表わす。)

#### 【請求項 10】

式 (7) で示される化合物が、 $\text{Ar}$  がアダマンタン骨格のメチン基に結合した化合物である請求項 9 記載の塗布液。

#### 【請求項 11】

$\text{R}^8$  が式 (9) で示される基である請求項 9 または 10 記載の塗布液。

#### 【請求項 12】

$\text{R}^8$  がエチニル基またはフェニルエチニル基である請求項 9 ～ 11 のいずれかに記載の塗布液。

#### 【請求項 13】

請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の塗布液を基板に塗布し、空气中、大気圧下、80 ～ 250℃ でバーク処理を行った後、250 ～ 400℃ で熱硬化処理をすることを特徴とする絶縁膜の製造方法。

#### 【請求項 14】

請求項 13 記載の製造方法により得られることを特徴とする絶縁膜。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は絶縁膜形成用塗布液に関する。

**【0 0 0 2】****【従来の技術】**

近年、半導体デバイスは配線微細化に伴って、電子信号の伝達速度が遅くなる、いわゆる配線遅延が問題となっている。配線遅延を解決するためには、絶縁膜の性能を向上して配線間の干渉を低減することが必要であることから、低誘電率の絶縁膜の開発が試みられている。

低誘電率の絶縁膜の材料としてポリアリーレンが着目されているが、これは分子内に極性基を有しないため、絶縁膜とした場合、シリコン、酸化シリコン、アルミニウム、銅、窒化シリコン等の半導体基板に対して密着性が低いという問題があった。

**【0 0 0 3】**

この問題を解決する方法として、ビニル基を有するシランカップリング剤を部分加水分解してポリシロキサンとした添加剤をポリフェニレンに添加した塗布液が知られているが（特許文献 1 参照）、該塗布液から得られる絶縁膜は、基板に対する密着性が十分なものとは言えなかった。

**【0 0 0 4】****【特許文献 1】**

特表 2 0 0 2 - 5 2 3 5 4 9

**【0 0 0 5】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、半導体基板に対する密着性が高い絶縁膜を形成し得る絶縁膜形成用塗布液を提供することにある。

**【0 0 0 6】****【課題を解決するための手段】**

本発明者は、上記したような問題を解決し得る絶縁膜形成用塗布液を見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、不飽和結合を 2 個以上有する熱反応性化合物またはそのポリマーとある種のシラン化合物とを含有する塗布液が、半導体基板に対す



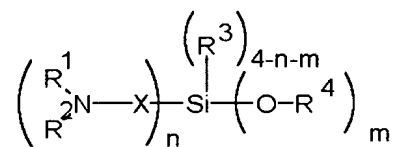
る密着性が高い絶縁膜を与えることを見出し、本発明を完成させるに至った。

# 【0007】

即ち、本発明は、以下の成分 (A) および (B) を含有する塗布液であって、塗布液中の水分含量が1重量%以下であることを特徴とする絶縁膜形成用塗布液を提供するものである。

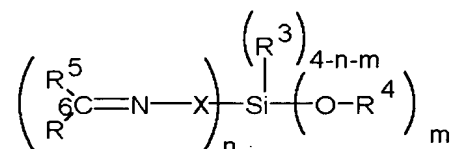
成分 (A) : 非極性であり、かつ分子内にC=C結合を2個以上有するか、C≡C基を2個以上有するか、もしくはC=C結合を少なくとも1個とC≡C基を少なくとも1個を有する熱反応性化合物、または該熱反応性化合物を重合して得られるポリマー。

成分 (B) : 以下の式(1)～(3)で示されるシラン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物。



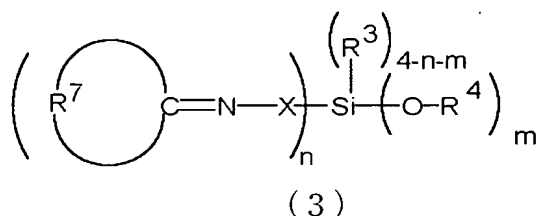
(1)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子を表すか、炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～3のアルキル基で置換されていてもよいアリール基を表わし、R<sup>3</sup>は炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～3のアルキル基で置換されていてもよいアリール基を表わし、R<sup>4</sup>は炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアシル基、または炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよいアリール基を表わし、Xは2価の基を表わし、n、mは1～3の整数を表わし、n+mは4以下である。)



(2)

(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、n、mは前記と同じ意味を表わし、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は水素原子を表わすか、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～3のアルキル基で置換されていてもよいアリール基を表わし、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は同時に水素原子となることはない。)



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、n、mは前記と同じ意味を表わし、R<sup>7</sup>は炭素数3～8のアルキレン基を表わす。)

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の絶縁膜形成用塗布液は、成分(A)と成分(B)を含有するものである。

塗布液中の水分含量は1重量%であることが必要であり、0.5重量%以下であることが好ましく、0.2重量%以下であることがより好ましい。

成分(A)は、非極性であり、かつ分子内にC=C結合を2個以上有するか、C≡C基を2個以上有するか、もしくはC=C結合を少なくとも1個とC≡C基を少なくとも1個を有する熱反応性化合物、または該熱反応性化合物を重合して得られるポリマーである。

ここで、非極性とは、エーテル基、カルボニル基、カルボキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトリル基、メルカプト基、スルホン基、ホスホン基、ホスフィン基等の炭素原子、水素原子以外の原子を有する極性基が分子内に存在しない化合物をいう。

#### 【0009】

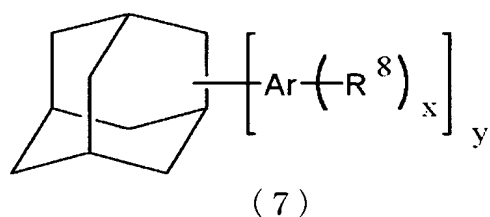
熱反応性化合物としては、直鎖炭化水素、分岐炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、ノルボルナン、キュバン、アダマンタン、ジアダマンタン等の環状炭化水素、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、アズレン環、ペンタレン環、アヌレン環、フラーレン環等の芳香環の骨格などから構成され、その骨格内、骨格を連結する連結基、または側鎖に加熱によって反応するC=C結合を2個以上有するか、C≡C基を2個以上有するか、もしくはC=C結合を少なくとも1個とC≡C基を少なくとも1個を有する化合物などが挙げられる。

## 【0010】

熱反応性化合物は、アダマンタン環を有する化合物が好ましい。アダマンタン環を有する化合物は熱力学的にも安定な分子であるため、耐熱性も良好であり、半導体製造プロセスで使用される洗浄剤、レジスト剥離剤等の薬剤に対する安定性も高く、工業的にも入手容易であるため好ましく用いられる。

## 【0011】

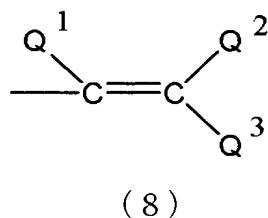
成分 (A) は、式 (7) で示される化合物、または該化合物を重合して得られるポリマーであることがより好ましい。



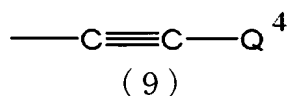
式中、Arは芳香環を有する基を表わし、R<sup>8</sup>は式 (8) または式 (9) で示される基を表わす。

x は 1 ～ 3 の整数で表わし、x が 2 以上の場合、R<sup>8</sup>は同一でも異なってもよい。

y は 1 ～ 3 の整数を表わし、y が 2 以上の場合、Ar、R<sup>8</sup>は同一でも異なってもよく、x × y は 2 ～ 9 の整数を表わす。



式中、Q<sup>1</sup> ～ Q<sup>3</sup> は水素原子を表わすか、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 2 ～ 4 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 4 のアルキニル基、またはフェニル基を表わす。



式中、Q<sup>4</sup> は水素原子を表わすか、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 2 ～ 4 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 4 のアルキニル基、またはフェニル基を表わす。

ここで、炭素数 1～4 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

炭素数 2～4 のアルキレン基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ブタジニル基が挙げられる。

炭素数 2～4 のアルキニレンとしては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基が挙げられる。

#### 【0012】

式 (7) 中の Ar としては、フェニレン基、ナフタレン基、アントラセン基、ビフェニル基、ターフェニル基、メチルフェニレン基、メチルナフタレン基、メチルアントラセン基、エチルフェニレン基、エチルナフタレン基、エチルアントラセン基、ジメチルフェニル基、ジメチルナフタレン基、トリメチルナフタレン基などの極性基を含有しない芳香環 1～3 個で構成される基などが挙げられる。

#### 【0013】

式 (8) で示される基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ブタジニル基、スチリル基等が挙げられる。

#### 【0014】

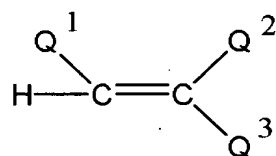
式 (9) で示される基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、フェニルエチニル基等が挙げられる。

#### 【0015】

式 (7) で示される化合物の製造方法は、特に限定されないが、アダマンタンの橋かけメチン基に式 (8) または式 (9) で示される基を結合させる方法などが挙げられる。

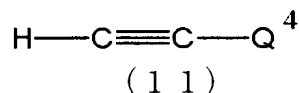
該方法は、アダマンタンの橋かけメチン基を塩素、臭素、ヨウ素等によりハロゲン化した後、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化アンチモン、塩化チタン、臭化アルミニウム、臭化スズ、臭化アンチモン、臭化チタン等のルイス酸を触媒とし、ブロモベンゼン、ブロモナフタレン、ブロモアントラセン、ブロモビフェニル、ブロモターフェニル、ジブロモベンゼン、ジブロモナフタレン、ジブロモアントラセン、トリブロモベンゼン、トリブロモナフタレン、トリブロモアントラセン、ヨードベンゼン、ヨードナフタレン、ヨードアントラセン、ヨードビフェ

ニル、ヨードターフェニル、ジヨードベンゼン、ジヨードナフタレン、ジヨードアントラセン、トリヨードベンゼン、トリヨードナフタレン、トリヨードアントラセン等のハロゲン化アリールとカップリング反応して、ハロゲン化アリールをアダマンタンのメチン基に結合させ、更に、アリール基に結合しているハロゲン基を、菌頭カップリング反応を用いて、式(10)または式(11)で示される化合物の水素原子とカップリングさせることにより式(7)で示される化合物を得るものである。



(10)

式中、 $Q^1 \sim Q^3$  は前記と同じ意味を表わす。



(11)

式中、 $Q^4$  は前記と同じ意味を表わす。

## 【0016】

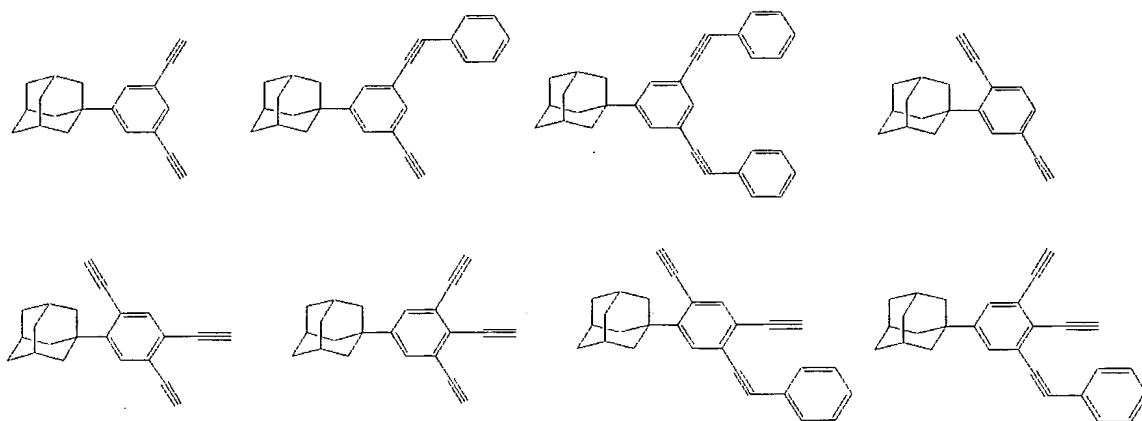
式(10)の $Q^1 \sim Q^3$ のいずれか1つまたは式(11)の $Q^4$ が水素原子の場合は、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、トリメチルスズ基、トリエチルスズ基、トリブチルスズ基等を保護基として、カップリング反応後、これらの保護基を水素原子に置換する方法も採用できる。

## 【0017】

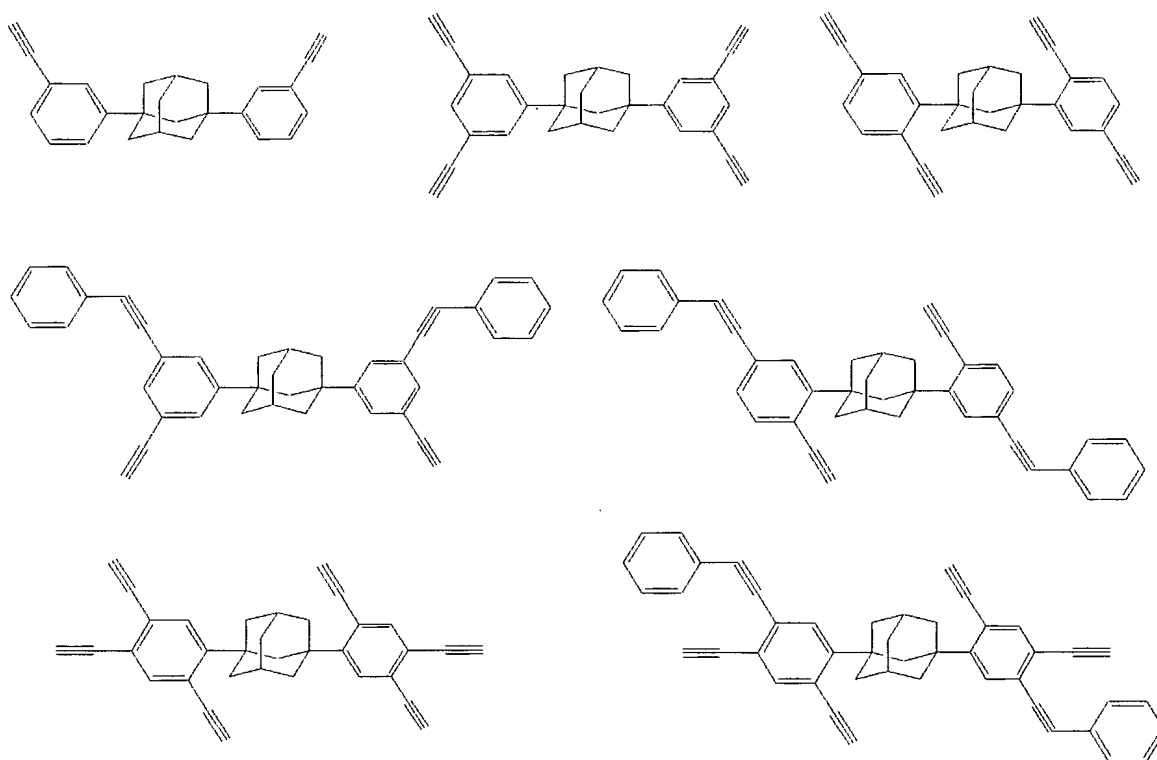
式(9)で示される基は、熱反応によって、フェニル基、アルキル基かフェニル基で置換されているフェニル基、ポリビニレン基、ジアセチレン基に転換することにより、高耐熱性を付与し得ることから好ましく、式(9)で示される基は、エチニル基またはフェニルエチニル基であることがより好ましい。

## 【0018】

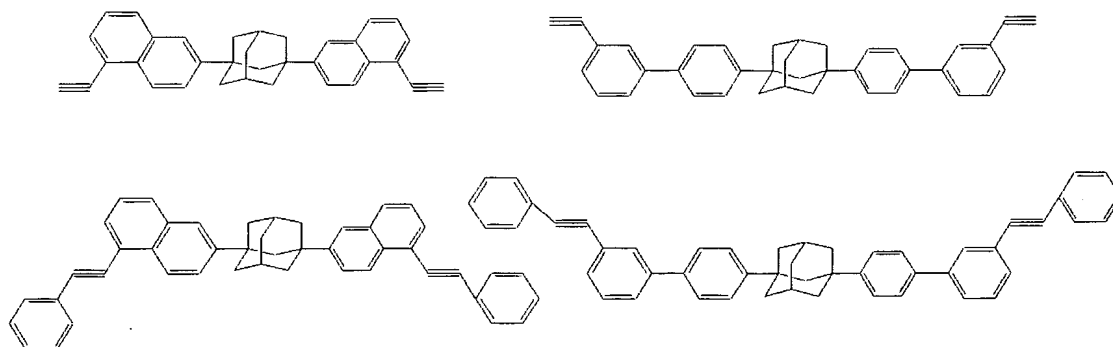
式(7)で示される化合物の具体例としては、例えば、



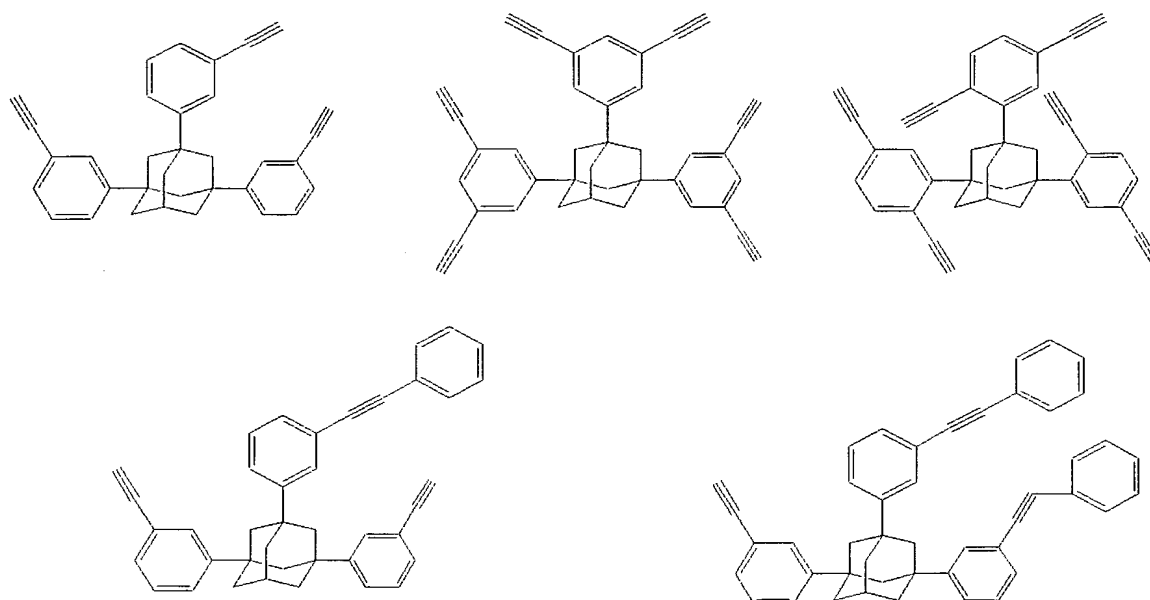
【0019】



【0020】



## 【0021】



などが挙げられる。

## 【0022】

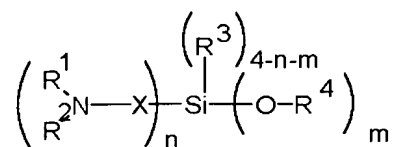
式(7)で示される化合物を重合する方法は、公知の重合方法を採用することが可能であり、例えば、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤によるラジカル重合、硫酸、リン酸、トリエチルアルミニウム、塩化タグステン等の触媒によるカチオン重合、リチウムナフタレン等の触媒によるアニオン重合、光照射等の光ラジカル重合などを挙げることができる。

重合は、通常、 $C=C$ 基あるいは $C\equiv C$ 基同士が反応することにより進行する。得られるポリマーの具体例としては、ポリ(ジエチニルアダマンタン)、ポリ(トリエチニルアダマンタン)、ポリ(テトラエチニルアダマンタン)ポリ(ビス(エチニルフェニル)アダマンタン)、ポリ(トリス(エチニルフェニル)アダマンタン)、ポリ(ビス(ジエチニルフェニル)アダマンタン)、ポリ(トリス(ジエチニルフェニル)アダマンタン)、ポリ(ビス(エチニルフェニルエチニル)アダマンタン)、ポリ(トリス(エチニルフェニルエチニル)アダマンタン)等が挙げられる。

## 【0023】

成分(B)は、以下の式(1)～(3)で示されるシラン化合物からなる群から

選ばれる少なくとも 1 種の化合物である。



(1)

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子を表すか、炭素数 1～4 のアルキル基、または炭素数 1～3 のアルキル基で置換されていてもよいアリール基を表わす。 $R^3$ は炭素数 1～4 のアルキル基、または炭素数 1～3 のアルキル基で置換されていてもよいアリール基を表わす。 $R^4$ は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアシル基、または炭素数 1～4 のアルキル基で置換されていてもよいアリール基を表わす。 $X$ は 2 価の基を表わす。 $n$ 、 $m$ は 1～3 の整数を表わし、 $n+m$ は 4 以下である。

#### 【0024】

ここで、炭素数 1～4 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が挙げられる。

炭素数 1～3 のアルキル基で置換されていてもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、トルイル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、プロピルフェニル基等が挙げられる。

炭素数 1～4 のアシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピリル基、ブチリル基等が挙げられる。

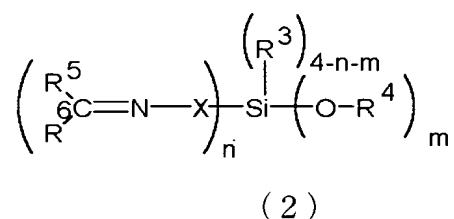
#### 【0025】

式 (1) で示される化合物としては、例えば、N-メチルアミノエチルトリメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノエチルトリメトキシシラン、N-エチルアミノエチルトリメトキシシラン、N,N-ジエチルアミノエチルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノエチルトリメトキシシラン、N,N-ジフェニルアミノエチルトリメトキシシラン、N-トルイルアミノエチルトリメトキシシラン、N-(ジメチルフェニル)アミノエチルトリメトキシシラン、N-メチルアミノエチルトリエトキシシラン、N,N-ジメチルアミノエチルトリエトキシシラン、N-エチルアミノエチルトリ



エトキシシラン、N,N-ジエチルアミノエチルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノエチルトリエトキシシラン、N,N-ジフェニルアミノエチルトリエトキシシラン、N-トルイルアミノエチルトリエトキシシラン、N-(ジメチルフェニル)アミノエチルトリエトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチルアミノエチルメチルジエトキシシラン、N,N-ジメチルアミノエチルメチルジエトキシシラン、N-メチルアミノエチルトリプロポキシシラン、N-メチルアミノエチルトリブトキシシラン、N-メチルアミノエチルトリヘキソキシシラン、N,N-ジメチルアミノエチルトリプロポキシシラン、N,N-ジメチルアミノエチルトリブトキシシラン、N,N-ジメチルアミノエチルトリヘキソキシシラン、後述の式(4)で示される化合物として例示の化合物などが挙げられる。

## 【0026】



式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $n$ 、 $m$ は前記と同じ意味を表わす。 $R^5$ 、 $R^6$ は水素原子を表わすか、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～3のアルキル基で置換されていてもよいアリール基を表わし、 $R^5$ 、 $R^6$ は同時に水素原子となることはない。

## 【0027】

炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

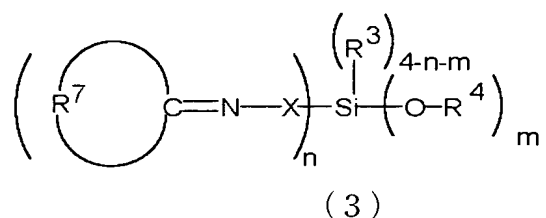
炭素数1～3のアルキル基で置換されていてもよいアリール基としては、前記と同じ基が挙げられる。

## 【0028】

式(2)で示される化合物としては、例えば、N-エチリデンイミノエチルトリメトキシシラン、N-エチリデンイミノエチルトリエトキシシラン、N-エチリデンイミノエチルトリブトキシシラン、N-プロピリデンイミノエチルトリメトキシシ

ラン、N-プロピリデンイミノエチルトリエトキシシラン、N-ブチリデンイミノトリメトキシシラン、N-ブチリデンイミノトリエトキシシラン、N-ヘキシリデンイミノエチルトリメトキシシラン、N-ヘキシリデンイミノエチルトリエトキシシラン、N-アニリデンイミノトリメトキシシラン、N-アニリデンイミノトリエトキシシラン、N-ベンジリデンイミノトリメトキシシラン、N-ベンジリデンイミノトリエトキシシラン、N-ジベンジリデントリメトキシシラン、N-エチリデンイミノエチルメチルジエトキシシラン、N-エチリデンイミノエチルエチルジエトキシシラン、N-エチリデンイミノエチルフェニルジエトキシシラン、N-エチリデンイミノエチルトルイルジエトキシシラン、N-ヘキシリデンイミノエチルメチルジエトキシシラン、N-ヘキシリデンイミノエチルエチルジエトキシシラン、N-ヘキシリデンイミノエチルフェニルジエトキシシラン、N-ヘキシリデンイミノエチルトルイルジエトキシシラン等が挙げられる。

## 【0029】



式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $n$ 、 $m$ は前記と同じ意味を表わし、 $\text{R}^7$ は炭素数3～8のアルキレン基を表わす。

## 【0030】

炭素数3～8のアルキレン基としては、例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、オクタメチレン基、メチルペンタレン基、エチルペンタレン基、ジメチルペンタレン基、メチルヘキサレン基、エチルヘキサレン基等が挙げられる。

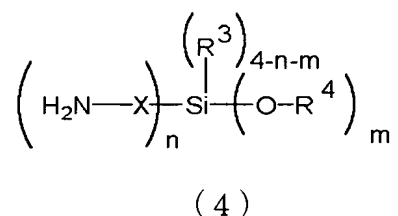
## 【0031】

式(3)で示される化合物としては、例えば、N-シクロブチリデンイミノエチルトリメトキシシラン、N-シクロブチリデンイミノエチルトリエトキシシラン、N-シクロブチリデンイミノエチルトリブトキシシラン、N-シクロブチリデンイミノエチルトリメトキシシラン、N-シクロチリデンイミノエチルトリエトキシシラン

、N-シクロブチリデンイミノエチルトリブトキシシラン、N-シクロヘキシリデンイミノエチルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシリデンイミノエチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシリデンイミノエチルトリブトキシシラン、N-シクロヘキシリデンイミノエチルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシリデンイミノエチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシリデンイミノエチルトリブトキシシラン、N-シクロオクチリデンイミノエチルトリエトキシシラン、N-シクロオクチリデンイミノエチルトリブトキシシラン、N-シクロオクチリデンイミノエチルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシリデンイミノエチルトリエトキシシラン、N-シクロオクチリデンイミノエチルトリブトキシシラン、N-シクロヘキシリデンイミノエチルメチルジエトキシシラン、N-シクロヘキシリデンイミノエチルエチルジエトキシシラン、N-シクロヘキシリデンイミノエチルフェニルジエトキシシラン、N-シクロヘキシリデンイミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシリデンイミノブチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0032】

式(1)で示される化合物は、式(1)中の $R^1$ 、 $R^2$ が共に水素原子である式(4)で示される化合物であることが、基板との密着性の観点から好ましい。



式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $n$ 、 $m$ は前記と同じ意味を表わす。

式(4)で示される化合物はアミノ基を有するため、通常、極性基との水素結合で密着性を発現するが、前記した非極性の熱反応性化合物から得られる絶縁膜に対しても、半導体デバイス製造において実用上、十分に高い密着性を発現することができる。

#### 【0033】

式(4)で示される化合物としては、例えば、アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、アミノメチルトリプロポキシシラン、アミノメチルトリブトキシシラン、アミノメチルトリフェノキシシラン、アミノメ

チルトリアセトキシシラン、アミノメチルトリプロピオニルシラン、アミノエチルトリメトキシシラン、アミノエチルトリエトキシシラン、アミノエチルトリプロポキシシラン、アミノエチルトリブトキシシラン、アミノエチルトリブトキシシラン、アミノエチルトリフェノキシシラン、アミノエチルトリアセトキシシラン、アミノエチルトリプロピオニルシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリプロポキシシラン、アミノプロピルトリブトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリプロポキシシラン、アミノフェニルトリブトキシシラン、アミノナフチルトリメトキシシラン、アミノナフチルトリエトキシシラン、アミノエチルアミノエチルトリメトキシシラン、アミノエチルアミノエチルトリエトキシシラン、アミノエチルアミノエチルトリプロポキシシラン、アミノエチルアミノエチルトリブトキシシラン、アミノエチルアミノエチルトリフェノキシシラン、アミノエチルアミノエチルトリアセトキシシラン、アミノエチルアミノエチルトリプロピオニルシラン、アミノエチルメチルジメトキシシラン、アミノエチルメチルジエトキシシラン、アミノエチルメチルジアセトキシシラン、アミノエチルエチルジメトキシシラン、アミノエチルエチルジエトキシシラン、アミノエチルエチルジアセトキシシラン、アミノエチルフェニルジメトキシシラン、アミノエチルフェニルジエトキシシラン、アミノエチルフェニルジアセトキシシラン、アミノエチルフェニルジメトキシシラン、アミノエチルフェニルジエトキシシラン、アミノエチルフェニルジアセトキシシラン、アミノエチルジメチルエトキシシラン、アミノエチルジエチルジエトキシシラン、アミノエチルメチルジフェニルエトキシシラン、アミノエチルエチルメチルエトキシシラン、アミノエチルメチルフェニルエトキシシラン、アミノエチルエチルフェニルエトキシシラン等が挙げられる。

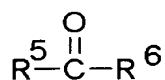
#### 【0034】

これらの中で、2-アミノエチルトリメトキシシラン、2-アミノエチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノエチルトリアセトキシシラン、3-アミノプロ

ピルトリアセトキシシランが入手が容易であるため好ましく使用される。

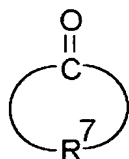
# 【0035】

式(2)または式(3)で示される化合物は、式(4)で示された化合物と式(5)または式(6)で示される化合物とを縮合することにより得ることができる。



(5)

式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は、前記と同じ意味を表わす。



(6)

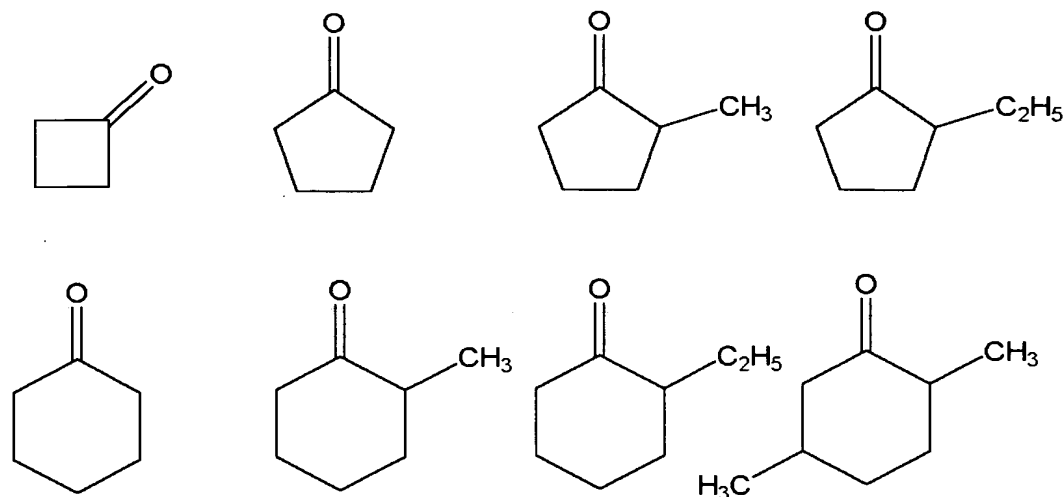
式中、 $\text{R}^7$ は、前記と同じ意味を表わす。

# 【0036】

式(5)で示される化合物としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、アセトフェノン、メチルトルイルケトン、メチルエチルフェニルケトン、メチルプロピルフェニルケトン、メチルナフチルケトン、2-ペンタノン、3-ヘキサノン、3-ヘプタノン、エチルヘキシルケトン、エチルフェニルケトン、4-オクタノン、ブチルフェニルケトン、ヘキシルフェニルケトン、ジブチルケトン、ジペンチルケトン、ジヘキシルケトン、ベンゾフェノン、アセトアルデヒド、プロピオニルアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

# 【0037】

式(6)で示される化合物としては、例えば、以下に示す化合物などが挙げられる。



## 【0038】

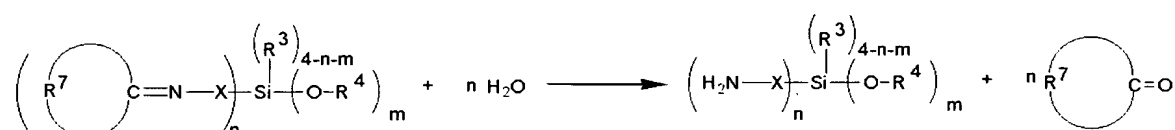
式(4)で示される化合物と式(5)または式(6)で示される化合物との反応は、式(2)、式(3)の化合物が得られる限り、特に限定されないが、例えば、特開平7-247294号公報に開示されている共沸脱水を併用する方法、特開平7-247295号公報に開示されている無水硫酸塩共存下で反応させる方法などが挙げられる。

この反応では、式(2)で示される化合物、式(3)で示される化合物のOR<sup>4</sup>基が加水分解縮合したオリゴマーが副生するが、これらのオリゴマーは、前記公報に記載の通り、蒸留によって分離することが可能であるが、そのまま使用しても本発明においては差し支えない。

## 【0039】

一方、式(2)または式(3)で示される化合物は、大気中で加熱すると、空気中の水分で分解して、以下のように式(5)または式(6)で示される化合物が脱離し、式(4)で示される化合物に転化する。

半導体用の絶縁膜形成プロセスでは、大気下、50～250℃でのプレバーク工程が、塗布溶剤を除去するため一般に用いられており、該バーク工程では下記に示す反応が生じ、式(4)で示される化合物が発生する。その際に、式(5)または式(6)で示される化合物は蒸散・揮発することが好ましいことから、式(5)または式(6)で示される化合物としては、沸点250℃以下のものを選択することが好ましい。



## 【0040】

式(5)または式(6)で示される化合物は、工業的に入手も容易であり、低毒性かつ高揮発性であるため、メチルエチルケトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノンであることがより好ましい。

## 【0041】

成分(B)の添加量は成分(A)に対して、0.01~10重量%であることが好ましく、0.05~5重量%であることがより好ましい。0.01%未満では半導体基板との密着性が低下する傾向があり、10重量%を超えると、比誘電率が悪化し、更に絶縁膜をドライエッチング等で加工する上で、いわゆるグラスフオーメーションと呼ばれるエッチング残渣が多量に発生し、洗浄工程での負荷が高くなるため半導体デバイス製造上の操作が煩雑となる傾向がある。

## 【0042】

本発明の絶縁膜形成用塗布液は、成分(A)と成分(B)を有機溶剤に溶解することによって得ることができる。

## 【0043】

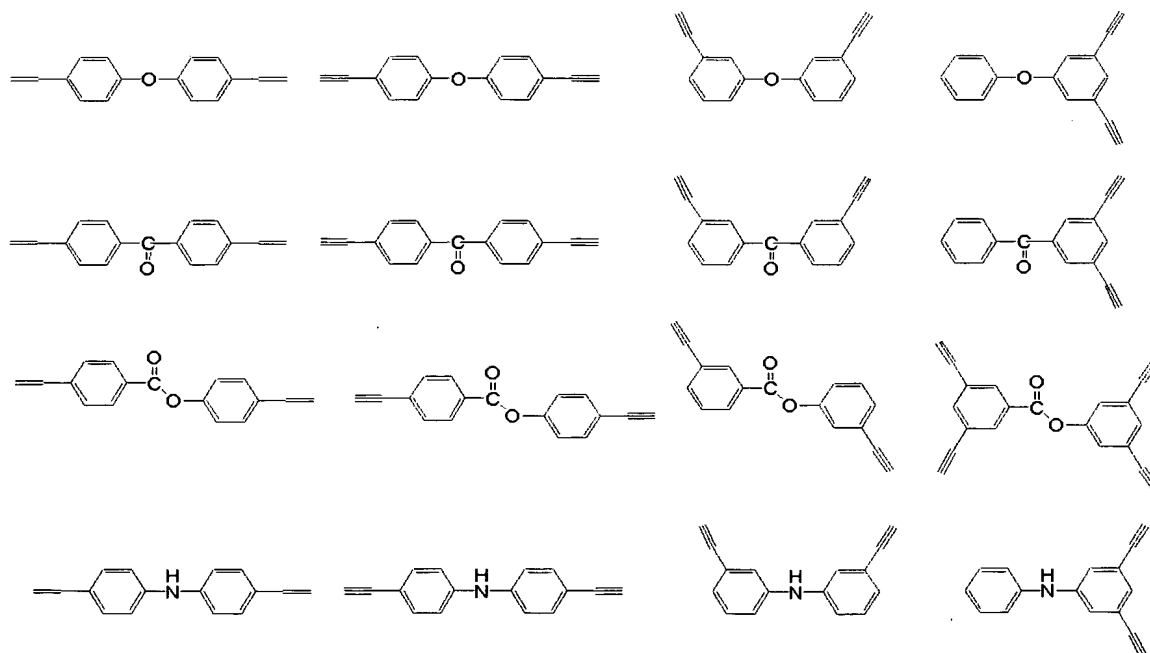
使用される有機溶剤は、特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ヘキサノール、2-エトキシメタノール、3-メトキシプロパノール等のアルコール系溶剤；アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、3-

ペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル系溶剤；ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、アニソール、フェネトール、ベラトロール等のエーテル系溶剤；メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤などが工業的に入手可能であり、安全であるため溶剤として好適であり、これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0044】

成分(A)と成分(B)を含む上記の塗布液から得られる絶縁膜は、半導体デバイス製造上、半導体基板と十分な密着性を有するが、成分(A)の補助剤として、成分(C)：C=C基を2個以上有するか、C≡C基を2個以上有し、極性基を有する化合物を添加してもよい。

成分(C)としては、例えば、以下の化合物などが挙げられる。



成分(C)の添加量は、成分(A)に対して、20重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましく、5重量%以下であることがさらに好ましい。20重量%を超えると、比誘電率が悪化する傾向がある。



## 【0045】

また、本発明の絶縁膜形成用塗布液には、式(1)で示される化合物の反応性、塗布性等の性能を損なわない範囲で、ラジカル発生剤、非イオン界面活性剤、フッ素系非イオン界面活性剤等の添加剤を添加してもよい。

ラジカル発生剤としては、例えば、 $t$ -ブチルパーオキシド、ペンチルパーオキシド、ヘキシルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

非イオン界面活性剤としては、例えば、オクチルポリエチレンオキシド、デシルポリエチレンオキシド、ドデシルポリエチレンオキシド、オクチルポリプロピレンオキシド、デシルポリプロピレンオキシド、ドデシルポリプロピレンオキシド等が挙げられる。

フッ素系非イオン界面活性剤としては、例えば、パーフルオルオクチルポリエチレンオキシド、パーフルオルデシルポリエチレンオキシド、パーフルオルドデシルポリエチレンオキシド等が挙げられる。

## 【0046】

絶縁膜は、スピンコーティング法、ローラーコーティング法、ディップコーティング法、スキャン法等の任意の方法により、本発明の絶縁膜形成用塗布液を基板に塗布した後、空气中、大気圧下、 $80\sim 250^{\circ}\text{C}$ でベーク処理を行い、更に、窒素、ヘリウム、アルゴン、キセノン等の不活性気体中あるいは $0.1$ 気圧以下の減圧下でのホットプレート加熱、ファーネス炉を使用した方法、RTP (Rapid Thermal Processor) 等によるキセノンランプを使用した光照射加熱等を適用することにより形成することができる。

## 【0047】

加熱処理によって $\text{C}=\text{C}$ 基、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 基同士がカップリングし、3次元構造を形成した結果、機械的強度、耐熱性に優れた絶縁膜を形成することが可能となる。最終的な加熱温度は、 $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ であり、加熱時間は、通常、1分～10時間である。

また、得られた絶縁膜は、発泡剤を添加して多孔質膜としてもよい。

## 【0048】

本発明の絶縁膜形成用塗布液から得られる絶縁膜は、比誘電率が低く、耐熱性に優れ、半導体基板との密着性にも優れていることから、半導体素子等における層間絶縁膜、パッシベーション膜、半導体デバイス保護膜として好適に使用し得る。

# 【0049】

## 【実施例】

本発明を実施例に基いてさらに詳細に説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。

# 【0050】

## 実施例 1

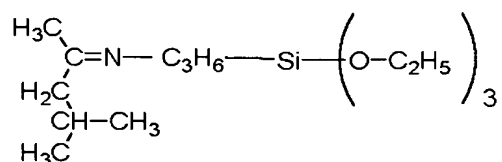
1, 3-ビス (3, 5-ジエチニルフェニル) アダマンタンを固形分が15重量%になるようにアニソールに溶解した。更に、3-アミノプロピルトリエトキシシランを1, 3-ビス (3, 5-ジエチニルフェニル) アダマンタンに対して、1重量%になるように添加し、0.2 μm PTFEフィルターでろ過し、塗布液を調整した。

得られた塗布液を4インチシリコンウェハーに回転数2000 rpmでスピコートした後、150℃で1分間プリベークを行い、更に、大気圧下、空气中で150℃/1分プレベークを行った後、窒素雰囲気下、400℃/30分加熱処理を行った。得られた絶縁膜の比誘電率を水銀プローブ法（日本エス・エス・エム SSM495）で測定し、密着性はセバスチャン試験（Quard Group製V型）で測定した。結果を表1に示す。

# 【0051】

## 実施例 2

実施例1の3-アミノプロピルトリエトキシシランを下記に示す式の化合物に変更した以外は実施例1と同等の操作を行った。結果を表1に示す。



# 【0052】

## 比較例 1

実施例 1 の 3-アミノプロピルトリエトキシシランをビニルトリエトキシシランに変更した以外は実施例 1 と同等の操作を行った。結果を表 1 に示す。

【0053】

## 比較例 2

実施例 1 の 3-アミノプロピルトリエトキシシランを添加しない以外は実施例 1 と同等の操作を行った。結果を表 1 に示す。

【0054】

【表 1】

	比誘電率	密着性
実施例 1	2.69	62MPa
実施例 2	2.68	65MPa
比較例 1	2.69	39MPa
比較例 2	2.71	10MPa

【0055】

## 【発明の効果】

本発明によれば、半導体基板に対する密着性が高い絶縁膜を形成し得る絶縁膜形成用塗布液を提供することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

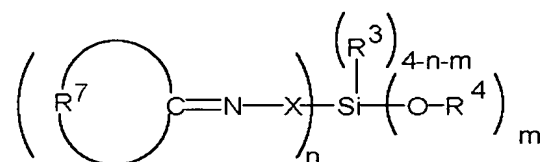
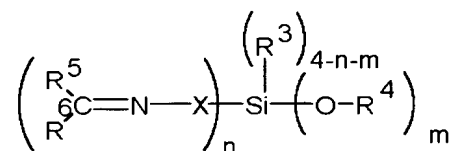
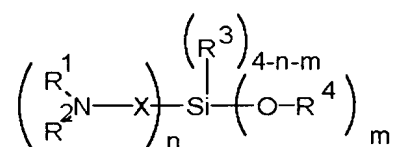
半導体基板に対する密着性が高い絶縁膜を形成し得る絶縁膜形成用塗布液を提供する。

【解決手段】

以下の成分 (A) および (B) を含有する塗布液であって、塗布液中の水分含量が 1 重量%以下であることを特徴とする絶縁膜形成用塗布液。

成分 (A) : 非極性であり、かつ分子内に C=C 結合を 2 個以上有するか、C≡C 基を 2 個以上有するか、もしくは C=C 結合を少なくとも 1 個と C≡C 基を少なくとも 1 個を有する熱反応性化合物、または該熱反応性化合物を重合して得られるポリマー。

成分 (B) : 以下の式 (1) ~ (3) で示されるシラン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物。



【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 8 1 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中心区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社